

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

86466V/50 NIPPON SYNTH CHEM IND CO	A32 P78 (A18 A94)	NISY 26.00.70 J7 4043-114	A7-A2, A10-E9B, A11-B7A, A11-C, A12-W6.	5	328
26.00.70-JA-001239 (19.11.74) B44d-05/04 Synthetic paper prodn. by melt moulding - a mixt. of hydrophobic thermoplastic resin and PVA and contacting film formed with organic solvents			tly extruded at 200°C to give a film of 700 µ thickness. The film is drawn by three times at 130°C, then immersed for 10 secs. in a mixt. of acetone-methanol (80:20) and dried by heating. The resultant film has a whiteness of 87%, an opacity of 92%, excellent printing and writing props. and very little static.		
Synthetic paper is produced by melt moulding a mixt. of (a) a hydrophobic thermoplastic resin and (b) polyvinyl alcohol to form a film, then contacting the film with a mixt. of (1) an organic solvent capable of dissolving or swelling the resin (a), and (2) an organic solvent which does not dissolve the resin (a), and finally drying the resultant film.					
<b>DETAILS</b> Resin (a) includes polystyrene, ABS resin, acrylonitrile-styrene copolymer, butadiene-styrene copolymer, PVC, polyvinylidene chloride and the like. Polyvinyl alcohol (b) is opt. copolymerised with vinyl acetate and is opt. saponified. Solvents (1) and (2) are chosen according to the nature of resin (a), e.g. for polystyrene (1) is acetone, ethylmethyl ketone, cyclohexane, THF, benzene, chloroform or the like, and (2) is (m)ethanol, ethylene glycol or the like.					
<b>EXAMPLE</b> A mixt. of 100 pbw high impact polystyrene, 10 pts. PVA (D.P. 500, saponification value 89 mole %) and 1 pt. glycerine is extruded at 200°C to give pellets which are subsequen-					

86466V

264/344

NOV 1974

⑤ Int. Cl.

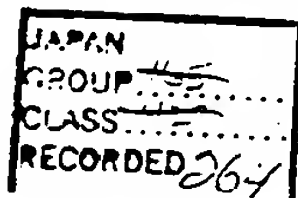
③ 日本分類 147 ⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

B 44 d 5/04

25(5)K 111.1

昭49-43114



## 特 許 公 報

④ 公告 昭和 49 年(1974) 11 月 19 日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

## ④ 合成紙の製法

- ① 特 願 昭 4 5 - 1 2 3 9  
 ② 出 願 昭 4 4 ( 1 9 6 9 ) 1 2 月 2 6 日  
 ③ 発 明 者 川本哲雄  
                     高槻市大字奈佐原 3 8  
                     同 後藤貞夫  
                     京都市東山区三条通り北裏白川筋  
                     東入る堀池町 3 7 3 の 1  
 ④ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社  
                     大阪市北区神山町 4 0 の 4  
                     同 本州製紙株式会社  
                     東京都中央区銀座 5 の 1 2 の 8  
 ⑤ 代 理 人 弁理士 秋山礼三

## 発明の詳細な説明

本発明は疎水性熱可塑性樹脂とポリビニルアルコール系樹脂とを混合してフィルム状に熔融成型した後必要に応じて延伸を行ない、ついで該フィルムを前記疎水性熱可塑性樹脂を溶解ないしは膨潤せしめうる有機溶剤(以下溶剤と称す)と該有機溶剤に相溶しかつ前記疎水性熱可塑性樹脂を溶解又は膨潤せしめえない有機溶剤(以下非溶剤と称す)との混合溶剤と接触せしめた後乾燥することを特徴とする合成紙の製法に関するものである。

近時パルプ原料資源が減少しつつあるため紙の原料を従来の木材パルプからスチレンなどの合成樹脂に求める試みが種々提案されている。しかしながら熱可塑性樹脂をフィルム状に成型することは容易であつてもそのままでは透明で印刷効果が悪く、さらに表面が平滑であるため筆記性、印刷適性が悪いなどの難点があつて到底従来のごとき紙と同様には使用しえない。しかしてかかる透明な熱可塑性樹脂フィルムを紙のように白化せしめる方法として従来は熱可塑性樹脂フィルムの表面をその溶剤および非溶剤で同時または順次処理す

る薬品処理法、サンドブラスト法、粗面体圧着法などの種々の方法によつてフィルムの表面に微細な凹凸を形成せしめることが提案されているが、これらの方法ではいずれもフィルムの白化の程度は必ずしも満足しうるものではなく、さらにたとえかかる方法によつて外観は紙に類似した白いフィルムが得られても本質的に疎水性の熱可塑性樹脂である以上その疎水性、帯電性などの性能は何ら改善されず、パルプを原料とした紙と比較してインキ、塗料などの付着性が悪くその乾燥速度が遅いなど印刷適性が劣り、かつフィルムの帯電によりその取扱いが困難であるなどの難点を有している。

しかるに本発明者らは種々研究を重ねた結果、疎水性熱可塑性樹脂にポリビニルアルコール系樹脂を混合して熔融成型して得られるフィルムを原料とし、このフィルムを前記疎水性熱可塑性樹脂の溶剤と水との混合溶剤と接触せしめた後乾燥する時は、疎水性熱可塑性樹脂のみを原料としたフィルムを処理する如き従来のいかなる方法によるものよりもはるかに白化の大なる合成紙が得られること、さらに白化の程度がすぐれているのみならず従来の熱可塑性樹脂のみからなる合成紙にくらべて顔料、インキ、塗料、接着剤、紙用途被液などとの接着性が良好となり、インキ、塗料などの乾燥速度が増大するなど印刷適性がいじりしく改善され、また親水性、吸湿性が増大して帯電性が大巾に減少するなど性能の点でもすぐれた合成紙が得られるという新規な事実を見出したが、その後さらに研究を重ねた結果、前記の如くポリビニルアルコールをブレンドして成形したフィルムを疎水性熱可塑性樹脂の溶剤と水との混合溶剤で処理する際、水の代りに前記疎水性熱可塑性樹脂を溶解又は膨潤せしめえない有機溶剤(非溶剤)を使用しても同様に白化が極めて大きく、印刷適性がすぐれていてかつ帯電性も少なく、さらに外観、感触もパルプを原料とした紙と酷似している合成

3

紙が得られるという顕著な事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

しかして前記の如きポリビニルアルコール系樹脂添加の顕著な効果がいかなる機構にもとづいていのか未だ明らかではないが、疎水性熱可塑性樹脂にポリビニルアルコール系樹脂をブレンドした原料フィルムは、ついでこれに前記熱可塑性樹脂の溶剤と非溶剤との特定成分の混合溶剤と接触せしめることによつてはじめて実用上充分な白化度に達しかつ筆記性、接着性、水ぬれ、印刷適性、帯電性などの諸性質が著しく改善されるのであり、その白化状態及び前記の如き諸性質はポリビニルアルコール系樹脂をブレンドせずに溶剤と非溶剤との混合溶剤で処理する場合に比し格段に進んでいるのである。

本発明の方法における疎水性熱可塑性樹脂としては例えばポリスチレン、ABS樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、ブタジエン-スチレン共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンなどポリビニルアルコール系樹脂と混合して溶融成形しうる樹脂がいずれもあげられる。これら熱可塑性樹脂は単独または適宜混合して使用される。

ポリビニルアルコール系樹脂としては、各種重合度およびケン化度を有するポリビニルアルコールをはじめ、酢酸ビニルを主体としこれと少量の共重合可能なモノマー、例えばエチレン、プロピレン、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸これら不飽和酸のアルキルエステル類、アクリルアミドなどとの共重合物のケン化物、あるいはこれらのアセタール化物、ウレタン化物など各種のポリビニルアルコール誘導体があげられる。

又疎水性熱可塑性樹脂に対して溶解性又は膨潤性を有する有機溶剤としては樹脂の種類によつて異なり、たとえばポリスチレン系樹脂に対しては溶剤としてアセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルセソソルブなどのエーテル類、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサ-

4

ン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、二塩化エタンなどのハロゲン化炭化水素類などがあげられ、一方非溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどの脂肪族アルコール類、エチレングリコールなどグリコール類などがあげられる。

又たとえばポリ塩化ビニルに対しては溶剤としてシクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、エチルメチルケトン、ジオキサン、ニトロエタン、アセトン、酢酸ブチルなどがあげられ、一方非溶剤としては低級アルコール、石油エーテル、ジエチルエーテルなどがあげられる。

さらに他の疎水性熱可塑性樹脂に対しても同様に溶剤、非溶剤として種々のものがあげられるが、ある樹脂に対しては溶剤であるものも他の樹脂に対しては非溶剤となることもあるので、樹脂の種類、その品種によつて最適のものを選択すべきである。

本発明の方法を実施するにあつて疎水性熱可塑性樹脂とポリビニルアルコール系樹脂との配合割合は、該熱可塑性樹脂の種類、フィルムの用途及び要求される性質によつても異なるので個々の場合に依つて最適範囲を決定すべきであるが、ポリビニルアルコール系樹脂の割合が極端に少ないときは得られた合成紙の白化状態、表面の粗面化および帯電性の抑制などの効果が期待できないので少なくとも1%（重量%、以下同様）程度は必要であり、通常は1~50%程度の範囲から選択される。さらに必要に応じてグリセリン、エチレングリコールなどの多価アルコール類のごとき可塑剤類、安定剤、顔料、充填剤、界面活性剤、帯電防止剤、導電性樹脂などの添加剤を適宜配合してもよい。

これら熱可塑性樹脂とポリビニルアルコール系樹脂とは粉末状、ペレット状など任意の形態で均一に混合され加熱溶融してフィルム状に成形されるが、その溶融加熱温度としてはそれら原料の種類や配合割合あるいは成形手段によつても異なるが、通常110~300℃程度の範囲から個々の場合に依つて決定される。成形方法としては、熱可塑性樹脂の種類、品種、目的とするフィルムの厚さ、用途などに応じてT-ダイ法、インフレーション法、カレンダー法などの公知のフィルム成形法が

5

いずれも採用される。

熔融成形されたフィルムはついで必要に要じてフィルムの特長以下の温度に加熱して延伸を行なう。延伸を行う時には通常は縦横2軸方向に延伸するが用途によつては一軸延伸でもよい。延伸方法としては特に限定はなくテンター法、チューブ法など公知の方法がいずれも採用され、延伸倍率は通常1.5~10倍程度の範囲から選択される。

ついで該混合樹脂フィルムは前記のごとき熱可塑性樹脂の溶剤と非溶剤との混合溶剤と接触せられる。非溶剤の混合割合は使用する溶剤、非溶剤の種類、原料樹脂の種類と配合比などによつて最適範囲は異なるが、非溶剤が極端に少ない時はフィルムの白化効果が少なく、一方非溶剤の割合が極端に多くなると目的とする白化までに長時間を要するという傾向があるので通常非溶剤の割合が10~80%の範囲から選択される。

前記混合溶剤とフィルムとの接触はフィルムを混合溶剤中に浸漬するとか、該混合溶剤をフィルムに噴霧又は塗布するとか或いは該混合溶剤の蒸気をフィルムに接触させるなどして行なわれる。接触時間は樹脂の種類、前記混合溶剤の種類などによつて異なり、フィルムに対する溶解性または膨潤性の極めて大なる有機溶剤を使用するときは接触時間を短縮し、さらには溶解性または膨潤性の小なる有機溶剤を混合するなどの方法で適宜調節される。

前記の如き混合溶剤で処理されたフィルムはそのまま常温ないしは加熱下において乾燥され、或いは必要に応じて水又は非溶剤で洗浄した後乾燥されて合成紙となるが、もし必要ならさらに得られた白化フィルムの表面仕上方法として該フィルムをロールでプレスしてもよく、又通常の紙に使用するクレーコート剤をそのまま好適にコートすることも可能である。又前記の白化フィルムはポリビニルアルコールがブレンドしているためそのみで帯電性が小さくなっているが、さらに導電性をよくしたい時は該白化フィルムが非常に水ぬれがよいという特性を利用して導電性を与える水溶性ポリマー、たとえばポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドやポリ(N,N-ジメチル-3,5-メチレンビスピリジニウムクロライド)などの水溶液をフィルムに塗布するか或いは前記水洗浄時にこれらの導電性樹脂の水

6

溶液を用いてフィルムを浸漬処理するなどして一段と表面の電気的性質のすぐれた合成紙を得ることも可能である。

本発明の方法によつて得られた合成紙は一般印刷用紙、新聞用紙、筆記用紙など印刷を必要とする紙としてはもとより、表面保護紙、包装用紙、ラミネート紙などの広い分野にいずれも有効に利用しうる。

次に実施例をあげて本発明の方法をさらに説明する。

#### 実施例 1

耐衝撃用ポリスチレン100部(重量部、以下同様)とポリビニルアルコール(重合度500、ケン化度89モル%)10部およびグリセリン1部を均一に混合して押出機に仕込み、温度200℃において混練溶解してペレット状に押し出し、該ペレットをさらにT-ダイを備えた押出機に供給し、温度200℃に加熱して厚さ700μのフィルムを押出した。該フィルムを温度130℃において延伸速度毎分300%の割合で縦横同時に3倍づつに延伸し、ついでアセトン80部-メタノール20部の混合液中に10秒間浸漬した後直ちに加熱乾燥した。得られたフィルムの白色度は87%、不透明度は92%で充分白化していて鉛筆及びインキでの筆記性ならびに印刷効果は良好で、又放電半減期は10秒であり帯電性も極めて少ない合成紙が得られた。

ただし白色度とはハンター反射率計を使用しJIS P 8123に規定された方法で測定した値であつてこの値が大なる程紙の白色度が大いことを示し又不透明度とは印刷を紙の両面に行う時裏面の印刷が透き通つて見えるのを防ぐために必要な性質であつてハンター反射率計を使用しJIS P 8138に規定された方法で測定した値であつてこの値が大なる程紙が不透明であることを示している。さらに放電半減期とは、得られたフィルムを温度20℃、湿度65%の条件下に48時間以上放置して調湿を行ない、スタチック・オネストメーター(Static Honestmeter)(栄戸商会製)を用いて該フィルム上1.5cmのところから8000Vの静電圧を与え、試料フィルムに誘起された静電圧が時間と共に減少する状態を自動記録し、最初の誘起静電圧が半分に減少するまでの時間で示したものであり、この値が小な

る程フィルムの帯電性が小さいことを意味する。 \*使用しない。

なお対照例として耐衝撃用ポリスチレンを単独で用いたほかは前記と同一条件で製造して得られたフィルムは白色度77%、不透明度55%、放電半減期はほぼ無限大で到底紙としての用途には\*5 実施例 2~5 処理液の組成ならび処理時間を次表のごとくした以外は実施例1と同様にして合成紙を製造した。得られた合成紙の性質を次表に示す。

実施例 番号	フィルム処理条件		合成紙の性能		
	処理液組成 (部)	浸漬時間 (秒)	白色度 (%)	不透明度 (%)	放電半減期 (秒)
2	アセトン 7.5 エタノール 2.5	10	87	92	15
3	トルエン 3.0 メタノール 7.0	10	85	90	10
4	エチルメチルケトン 6.5 メタノール 3.5	10	85	90	20
5	アセトン 6.0 ベンゼン 1.0 メタノール 3.0	15	84	91	15

#### 実施例 6

一般用ポリスチレン100部にポリビニルアルコール10部を配合して用いたほかは実施例1と同様にして白色度88%、不透明度92%、放電半減期15秒の合成紙を得た。該合成紙の表面漏洩抵抗は $4.5 \times 10^{11} \Omega$ であつた。

又さらに導電性をよくするために該合成紙をポリ(N,N-ジメチル-3,5-メチレンビスピリジニウムクロライド)の2.5%水溶液中に30秒間浸漬した後ロールで過剰の液を絞つて乾燥した時は表面漏洩抵抗 $3.7 \times 10^7 \Omega$ という導電性が一段と改善された合成紙が得られた。これは感光性フィルム用に有用に使用できる。

#### 実施例 7

ポリ塩化ビニル(重合度900)100部、ポリビニルアルコール15部および可塑剤としてジブチルフタレート5部、ジブチルマレート2.5部およびジブチラウレート2.5部の割合で混合して押出機に供給し、温度180℃において混練溶融してペレット状に押し出し、該ペレットをさらにT-ダイを備えた押出機に供給し、温度180℃において厚さ700μのフィルム状に成形した。次に該フィルムを温度100℃において延伸速度

毎分500%の割合で縦横それぞれ3倍に延伸し、ついでテトラヒドロフラン55部-エタノール45部混合液中に10秒間浸漬したのち直ちに乾燥した。得られたフィルムの白色度は86%、不透明度は91%、放電半減期は10秒であり、印刷適性もすぐれていた。

一方対照例としてポリ塩化ビニルを単独で用いたほかは前記実施例7と同一条件で製造して得られたフィルムは白色度79%、不透明度57%で放電半減期はほぼ無限大であり、到底紙としての用途には使用しえなかつた。

#### 実施例 8

6-ナイロン粉末100部とポリビニルアルコール20部の割合で混合して押出機に仕込み、温度250℃でペレット状に押し出し、ついで該ペレットをT-ダイを備えた押出機に仕込んで温度250℃で厚さ100μのフィルムに押出成形した。次に該フィルムをフェノール80部-イソプロパノール20部の混合液中に20秒間浸漬したのち直ちに乾燥して合成紙をえた。該合成紙の白色度は87%、不透明度は90%、放電半減期は5秒であり、筆記性ならびに印刷適性がすぐれていた。

一方対照例として6-ナイロンを単独で用いた  
はかは前記実施例8と同様の条件で製造して得ら  
れたフィルムは白色度、不透明度が共に小さく、  
又帯電性は極めて大きく、紙としての用途には適  
さなかつた。

#### 実施例 9

ポリカーボネート粉末100部とポリビニルア  
ルコール10部の割合で混合して熔融押出機に供  
給しT-ダイより温度250℃において厚さ  
100μのフィルムをえた。該フィルムをアセト  
ン80部-メタノール20部の混合液中に20秒  
間浸漬したのち直ちに乾燥して合成紙を製造した。  
該合成紙の白色度は84%、不透明度は89%、  
放電半減期は8秒であつた。

一方対照例としてポリカーボネートを単独で用  
いたはかは前記実施例9と同様に処理して得られ  
たフィルムは白色度、不透明度が共に小さく、又  
帯電性は極めて大きかつた。

#### 実施例 10

ABS樹脂100部とポリビニルアルコール  
15部およびグリセリン1部の割合で混合して温  
度230℃の熔融押出機中で均一に混練してペレ  
ット状に押し出し、該ペレットをT-ダイを備えた  
熔融成形機を用いて温度230℃において厚さ  
700μのフィルムを成形した。該フィルムを温  
度130℃において延伸速度毎分300%の割合  
で縦横それぞれ3倍に延伸し、ついでこれをアセ  
トン75部-メタノール25部の混合液中に15  
秒間浸漬したのち直ちに乾燥して合成紙を製造し  
た。該合成紙の白色度は87%、不透明度は91  
%、放電半減期は10秒であり、筆記性、印刷適  
性がすぐれているのみならず感触も普通の紙と酷  
似していた。

次にかくして得られた合成紙にクレ-塗被液を  
常法に従つて塗工したところ塗被液のつきが非常  
に良好で印刷適性のすぐれたコート紙が得られた。

一方対照例としてABC樹脂を単独で用いたは  
かは前記実施例10と同様に処理して得られたフ  
ィルムは白色度76%、不透明度54%で、放電  
半減期はほぼ無限大であつたが、又このフィルム  
にクレ-塗被液を塗工したが、塗被液のつきが悪  
く印刷中に塗被膜がはがれるなどの難点があつた。

#### 実施例 11

ポリ塩化ビニデン粉末100部、ポリビニルア

ルコール10部およびグリセリン1部の割合で混  
合して熔融押出機に供給し、押出機の温度200  
℃においてペレット状に押し出し、該ペレットをさ  
らにT-ダイを備えた押出機に供給して、温度  
200℃において厚さ700μのフィルム状に成  
形した。該フィルムを温度80℃において延伸速  
度毎分300%の割合で縦横それぞれ3倍に延伸  
し、ついでテトラヒドロフラン50部、メタノ  
ール50部の混合液中に10秒間浸漬したのち直ち  
に乾燥した。得られた合成紙の白色度は84%、  
不透明度は90%、放電半減期は15秒であつた。  
一方対照例としてポリ塩化ビニリデンを単独で  
用いたはかは同様の処理をして得られたフィルム  
は白色度は78%、不透明度は53%にすぎなか  
つた。

#### 実施例 12

高圧ポリエチレン粉末100部、ポリビニルア  
ルコール5部およびグリセリン0.5部の割合で混  
合して熔融押出機に供給し、押出機の温度200  
℃においてペレット状に押し出し、該ペレットをさ  
らにT-ダイを備えた押出機に供給して、温度  
200℃において厚さ100μのフィルムとして  
成形した次に該フィルムをトルエン80部、メタ  
ノール20部の割合の混合液中に温度90℃で  
20秒間浸漬したのち直ちに乾燥した。得られた  
合成紙の白色度は83%、不透明度は91%、放  
電半減期は20秒であつた。

一方対照例として高圧ポリエチレンを単独で用  
いたはかは同様の処理を行つたものは白色度、不  
透明度が共に小さく、又帯電性が大きかつた。

#### ⑦特許請求の範囲

1 疎水性熱可塑性樹脂とポリビニルアルコール  
系樹脂とを混合してフィルム状に熔融成形した後  
必要に応じて延伸を行ない、ついで該フィルムを  
前記疎水性熱可塑性樹脂を溶解しないしは膨潤せし  
めうる有機溶剤と該有機溶剤に相容しかつ前記疎  
水性熱可塑性樹脂を溶解または膨潤せしめえない  
有機溶剤との混合溶剤と接触せしめた後乾燥する  
ことを特徴とする合成紙の製法。

#### ⑧引用文献

特 公 昭44-26756